

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
22. APRIL 1932

31

JC965 U.S. PTO
09/903777
07/13/01

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 549055

KLASSE 12k GRUPPE 9

12k I 53. 30

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 7. April 1932

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.*)

Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff

Patentiert im Deutschen Reiche vom 15. April 1930 ab

Es wurde gefunden, daß man in vorteilhafter Weise Cyanwasserstoff herstellen kann, wenn man ein Ammoniak, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, und Sauerstoff enthaltendes Gemisch bei erhöhter Temperatur über Katalysatoren leitet; insbesondere kommen solche Katalysatoren in Frage, welche die Ammoniakoxydation begünstigen. Man verwendet hierbei weniger Sauerstoff, als zur vollständigen Verbrennung des Ammoniaks und Kohlenwasserstoffs notwendig wäre; der Verlauf des Prozesses läßt sich dann, im Falle daß Methan angewandt wird, etwa durch folgende Gleichung veranschaulichen: $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + 1,5 \text{ O}_2 = \text{HCN} + 3 \text{ H}_2\text{O}$. Das entstandene Wasser reagiert zum Teil mit Methan unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Kohlendioxyd wird wenig gebildet, und man erhält nach Abscheidung des Cyanwasserstoffs und des nicht umgesetzten Ammoniaks ein Gasgemisch, das man z. B. für Heizzwecke benutzen kann.

Wendet man hochprozentigen Sauerstoff statt Luft an, so ist es zweckmäßig, im Kreislaufverfahren zu arbeiten, d. h. man führt das Endgas oder besser nur einen mehr oder weniger großen Teil des letzteren nach Ersatz der verbrauchten Bestandteile durch entsprechende Mengen der Frischgase wieder in

den Reaktionsraum zurück. Man kann bei beliebigen Drücken arbeiten.

Das Verhältnis der Kohlenwasserstoffmenge zu der Ammoniakmenge kann in verhältnismäßig weiten Grenzen schwanken. Bei 35 der Verarbeitung von Methan ist es zweckmäßig, eine Sauerstoffmenge zu wählen, deren Verhältnis zu der Summe der Mengen Ammoniak und Methan kleiner als 1 ist. Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen, 40 wie Erdgas o. dgl., liegen die Verhältnisse gleichartig wie bei Methan.

Als Katalysatoren können verwendet werden Edelmetalle, wie Platin, Iridium, Rhodium, Osmium, Gold, Legierungen dieser 45 miteinander, oder andere metallische oder oxydische Katalysatoren. Unter den vorzugsweise anzuwendenden Ammoniakoxydationskatalysatoren sind nicht nur solche zu verstehen, welche an sich gute Stickoxydausbeuten zu liefern vermögen, sondern auch solche, welche die oxydative Umwandlung des Ammoniaks überhaupt; z. B. auch zu Stickstoff, begünstigen.

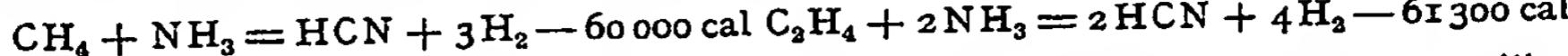
Je nach der Zusammensetzung des Reaktionsgases und der Art des angewandten Katalysators lassen sich durch Einhaltung bestimmter, auszuprobierender Temperaturen und Gasströmungsgeschwindigkeiten unerwünschte Reaktionen, wie die Bildung von 55 60

* Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Leonid Andrussow in Mannheim.

Stickstoff und Stickoxyden, weitgehend unterdrücken.

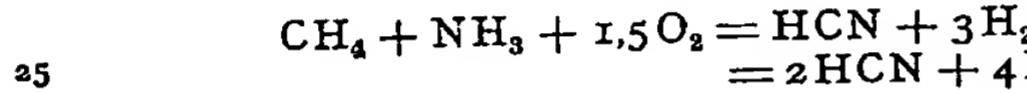
Die bekannten Reaktionen zur Herstellung



65

5 Sie bedürfen zu ihrer Verwirklichung der Zufuhr beträchtlicher Wärmemengen; sie bedingen bei ihrer Durchführung als technische Verfahren umständliche Apparaturen, und 10 demgemäß ist auch die Betriebsführung nicht einfach.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, Cyanwasserstoff aus Gemischen von Ammoniak mit einem Kohlenwasserstoff dadurch herzustellen, daß man das Gemisch mit einer für die Verbrennung des gesamten anwesenden Kohlenstoffs unzureichenden Menge Sauerstoff oder Luft mischt, um dann die für die Reaktion erforderliche hohe Temperatur 15 durch Verbrennung eines Teiles des Gemisches zu erzielen, während der übrigbleibende Kohlenstoff mit dem Ammoniak unter Bildung von Cyanwasserstoff reagieren



25 beispielsweise zu ersehen ist, kann weitgehend in Abhitzekesseln zur Dampferzeugung verwendet werden, zumal da man vielfach ohne jegliche Vorwärmung der dem Katalysator zugeleiteten Gase in Wärmeaus tauschern auskommt.

Nach dem neuen Verfahren lassen sich mit großem Vorteil die früher nur schwer und 35 unter Aufwand ganz beträchtlicher Wärmemengen in Cyanwasserstoff umsetzbaren Gase, wie das billige, in großen Mengen zur Verfügung stehende Methan, mit sehr guter Ausbeute zu Cyanwasserstoff verarbeiten. 40 Die Durchführbarkeit der vorliegenden Cyanwasserstoffherstellung ist um so überraschender, als es bekannt ist, daß dieser ebenso leicht verbrennt wie Ammoniak und daß er durch Einwirkung von Wasserdampf zu Ammoniak und Kohlenoxyd verseift wird. Beispielsweise wird nach einem bekannten Verfahren Cyanwasserstoff mit aus Sauerstoff und Wasserstoff gebildetem Wasserdampf in 45 Gegenwart von viel überschüssigem Wasserstoff katalytisch zu Ammoniak verseift. Hierbei sind jedoch große Katalysatormengen bzw. große Verweilzeiten des Gases über dem Katalysator erforderlich. Bei dem vorliegenden Verfahren erweist es sich indessen als 50 zweckmäßig, eine größere Gasströmungsgeschwindigkeit einzuhalten, wie es bei exothermen katalytischen Verfahren üblich ist.

Beispiel 1

60 Ein Gemisch aus 10 Teilen (Volumteilen) Ammoniak, 13 Teilen 90 %igem Methan und

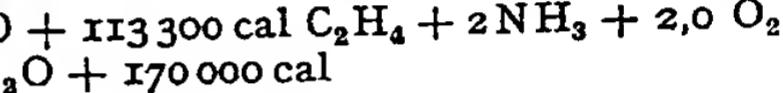
von Cyanwasserstoff aus Kohlenwasserstoffen und Ammoniak sind stark endotherm; vgl. z. B.



65

soll. Die Verbrennung soll vorteilhaft in Form einer Explosion erfolgen. Diese nicht katalytischen Verfahren geben jedoch geringe Cyanwasserstoffausbeuten und führen zu 70 großen Stickstoffverlusten. Außerdem erfordert die Explosionsmethode teure explosionsfeste Apparaturen. Demgegenüber be ruht das vorliegende Verfahren auf einer exothermen katalytischen Reaktion; diese 75 verläuft im Vergleich zu endothermen oder schwach exothermen Reaktionen mit großer Geschwindigkeit, so daß man in kleinen Apparaten große Umsätze erzielt. Einmal eingeleitet, verläuft die Reaktion selbständig 80 ohne jegliche Wärmezufuhr. Die bei der Durchführung des Verfahrens entwickelte Wärme, die ihrem Betrag nach aus den folgenden Gleichungen:

85



75 Teilen Luft wird bei 800 bis 900° über drei zusammengelegte feinmaschige Draht netze aus 1,5 % Rhodium enthaltendem Platin geleitet. Bei einer Gasströmungsgeschwindigkeit von 50 l pro Stunde und 1 cm² Kontaktquerschnitt bilden sich, bezogen auf das angewandte Ammoniak, 46 % Cyanwasserstoff, weniger als 1 % Stickoxyde und außerdem 90 Stickstoff; 41 % des Ammoniaks bleiben unverändert. Der entstandene Cyanwasserstoff kann als Cyanid (durch Einleiten der Reaktionsprodukte in Natronlauge) oder als solcher durch Kühlung gewonnen werden, 100 gegebenenfalls nach Entfernung von Ammoniak.

Beispiel 2

Ein Gasgemisch, bestehend aus 28 % Ammoniak, 25 % Methan, 1,5 % Äthan, 43 % Sauerstoff und 2,5 % Stickstoff, wird durch eine 20 mm lange Platinkapillare von 0,6 mm lichter Weite mit einer Geschwindigkeit von 45 l pro Stunde bei heller Rotglut geleitet. 110 Es bilden sich 37,8 % Cyanwasserstoff und 1,5 % Stickoxyde, bezogen auf das angewandte Ammoniak; 42,4 % des letzteren 115 bleiben unverändert.

Beispiel 3

Ein Gasgemisch, bestehend aus 11,1 % Ammoniak, 12 % Methan, 17 % Sauerstoff, 0,8 % Wasserstoff und 59,1 % Stickstoff, wird durch mehrere hintereinander angeordnete feinmaschige Netze aus 10 % Rhodium enthaltendem Platin mit einer Ge

115

120

schwindigkeit von 4000 cbm pro Stunde und Quadratmeter des Netzquerdurchschnitts bei 980 bis 1050° geleitet. Es bilden sich, bezogen auf das angewandte Ammoniak, 66,1 % Cyanwasserstoff und nur Spuren von Stickoxyd; 28 % des Ammoniaks bleiben unverändert.

Der entstandene Cyanwasserstoff lässt sich durch Einleiten der Reaktionsprodukte in 10 Alkalilauge oder durch Überleiten über Oxyde oder Carbonate der Alkali- oder Erdalkalimetalle bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Cyaniden oder Cyanamiden verwerten, wie auch, nach Befreiung von Ammoniak, durch Absorption mit Wasser als Lösung gewinnen.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 12 Teilen Ammoniak, 20 84 Teilen Luft und 4 Teilen eines Gasgemisches der Zusammensetzung: 2,0 % Methan, 33,6 % Äthan, 42,8 % Propan, 8,2 % Butan, 1,2 % Äthylen, 3,3 % Propylen, 0,6 % Butylen und 8,3 % Stickstoff wird bei etwa 25 800 bis 900° durch zwei hintereinander angeordnete feinmaschige Platinnetze geleitet. Es bildet sich Cyanwasserstoff in guter Ausbeute.

Beispiel 5

30 Durch eine aus 98 % SiO_2 , 1 % Al_2O_3 und 1 % Fe_2O_3 bestehende Kontaktmasse von 3 bis 6 mm Korngröße, hergestellt durch Tränken von Kieselsäuregel mit den entsprechenden Metallnitraten und Erhitzen der Masse, wird bei 800 bis 850° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1600 l pro Stunde und Liter Kontaktmasse ein aus 10,7 % Ammoniak, 2,6 % Äthan, 19,6 % Methan, 12,8 % 35 Sauerstoff, 0,8 % Wasserstoff und 53,5 % Stickstoff (Volumprozente) bestehendes Gasgemisch geleitet. Dabei bilden sich, bezogen auf das angewandte Ammoniak, 53,2 % Cyanwasserstoff, während 39 % des Ammoniaks 40 unverändert bleiben.

Mit einer aus 96,2 % SiO_2 , 2 % Al_2O_3 und 0,8 % Fe_2O_3 bestehenden Kontaktmasse werden ähnliche Ausbeuten erhalten.

Beispiel 6

50 Es wird stündlich ein Gemisch aus 225 l Ammoniak, 1300 l Luft und 400 l eines Öl-gases, bestehend im Mittel aus 1,2 % Äthylen, 2,9 % Propylen, 0,2 % Butylen, 7 % Methan, 55 33,6 % Äthan, 46,3 % Propan, 1,3 % Butan, 0,6 % Sauerstoff und 6,9 % Stickstoff, über 1 l eines mit Ceroxyd und Aluminiumoxyd

aktivierten weitporigen Kieselsäuregels bei etwa 800° geleitet. Über die Hälfte des Ammoniaks geht in Cyanwasserstoff über; es treten nur geringe Ammoniakverluste ein. Das von Cyanwasserstoff befreite Restgas, das eine größere Menge an Olefinen als das Ausgangsgas enthält, kann nach Zugabe von Ammoniak und Sauerstoff oder Luft erneut über die Kontaktmasse geführt bzw. unmittelbar für andere Zwecke verwendet werden.

Versuche ohne Katalysatoren

1. Ein Gemisch, bestehend aus 3 % Ammoniak, 10 % Methan und 87 % Luft, wurde in einem explosionsfesten Rohr, das mit Natronlauge zwecks Absorption des entstehenden Cyanwasserstoffs beschickt war, mittels Induktionsfunkens gezündet. Man erhielt weniger als 1 % Cyanwasserstoff, und es traten große Verluste an Ammoniak in Form von Stickstoff auf. Gemische aus 3 bis 8 % Ammoniak, 4 bis 10 % Methan und 86 % und mehr Luft lieferten ähnliche schlechte Ergebnisse. Gemische mit weniger als etwa 86 % Luft sind nicht explosiv. Ein Gemisch aus 21 Äthylen, 21 Ammoniak und 39 l Luft ergab 1,2 % Cyanwasserstoff und 42 % Stickstoffverluste.

2. 5,6 l Ammoniak, 9,4 l Methan und 22 l Luft wurden in ein Quarzrohr durch eine schmale fächerartige Flamme geleitet. Die Verweilzeit in der Erhitzungszone (etwa 1100°) betrug 1 bis 1,5 Sekunden. Für die Zündflamme wurden stündlich 0,8 l Methan und 7 l Luft angewandt. Die Cyanwasserstoffausbeute betrug 2,8 %, die Stickstoffverluste betrugen 66 %. Bei einem Gemisch aus 5,6 l Ammoniak, 9 l Methan und 12 l Luft betrug die Cyanwasserstoffausbeute nur 0,48 %, neben 42 % Stickstoffverlusten.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff aus Ammoniak, Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan, und Sauerstoff enthaltenden Gemischen durch Verbrennung dieser, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch bei erhöhter Temperatur über Katalysatoren leitet, insbesondere solche Katalysatoren, welche die Ammoniakoxydation begünstigen, wobei man weniger Sauerstoff anwendet, als zur vollständigen Verbrennung des Ammoniaks und des Kohlenwasserstoffs notwendig ist.